


Polyurethane base lens and its preparation method

Patent Number:  EP0329389, A3, B1

Publication date: 1989-08-23

Inventor(s): NAGATA TERUYUKI; OKAZAKI KOJU; KAJIMOTO NOBUYUKI; MIURA TOHRU; KANEMURA YOSHINOBU; SASAGAWA KATSUYOSHI

Applicant(s): MITSUI TOATSU CHEMICALS (JP)


Requested Patent: JP1295201

Application Number: EP19890301399 19890215

Priority Number (s): JP19880031788 19880216; JP19880037514 19880222

IPC Classification: B29C33/60; B29D11/00; C08G18/38; C08G18/77

EC Classification: B29C33/60, C08G18/38H9, C08G18/77J, G02B1/04B

Equivalents: AU2995189, AU606263, BR8900682, CN1037971C, CN1075635C, CN1129811, CN1130641, DE68919096D, DE68919096T, JP2618467B2, KR9201245,  US4929707

Cited patent(s): DE1045641; EP0271839; JP62267316

Abstract

Polyurethane base lens resins obtained by reacting one or more of sulfur-containing polyisocyanates compound with one or more of sulfur-containing polyols, and polyurethane base lenses comprising these resins are disclosed. A method for preparing polyurethane base lenses which comprises adding internal mold releasing agents to the mixture of the above polyisocyanates and polyols prior to casting polymerization is also disclosed.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報(A) 平1-295201

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)11月28日

G 02 B 1/04

7102-2H

B 29 C 39/02

7722-4F

C 08 G 18/38

NDQ

7602-4J※

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全11頁)

⑮ 発明の名称 ポリウレタン系レンズ用樹脂、その樹脂からなるプラスチックレンズおよびレンズの製造方法

⑯ 特 願 平1-32636

⑰ 出 願 平1(1989)2月14日

優先権主張 ⑱ 昭63(1988)2月16日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭63-31788

㉑ 発 明 者	永 田 輝 幸	福岡県大牟田市白金町154番地
㉒ 発 明 者	岡 崎 光 樹	福岡県大牟田市山下町35番地
㉓ 発 明 者	三 浦 徹	神奈川県横浜市栄区小菅ケ谷町1612
㉔ 発 明 者	金 村 芳 信	神奈川県横浜市栄区飯島町2882番地
㉕ 発 明 者	笹 川 勝 好	神奈川県横浜市港北区新吉田町1510番地
㉖ 発 明 者	梶 本 延 之	神奈川県横浜市磯子区汐見台1丁目4番地
㉗ 出 願 人	三井東圧化学株式会社	東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

ポリウレタン系レンズ用樹脂、その樹脂からなるプラスチックレンズおよびレンズの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 1種又は2種以上の硫黄原子を含有するポリイソシアネート化合物と1種又は2種以上の硫黄原子を含有するポリオール化合物とを反応させて得られるポリウレタン系レンズ用樹脂。

(2) 請求項1記載の樹脂からなるポリウレタン系レンズ。

(3) 1種又は2種以上の硫黄原子を含有するポリイソシアネート化合物と1種又は2種以上の硫黄原子を含有するポリオール化合物との混合物に内部離型剤を添加して注型重合することとを特徴とするポリウレタン系レンズの製造方法。

(4) 請求項3記載の方法で得られるポリウレタン系レンズ。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はポリウレタン系レンズ用樹脂、ポリウレタン系レンズおよびその製造方法に関する。プラスチックレンズは、無機レンズに比べ軽量で割れ難く、染色が可能のため、近年、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学素子に急速に普及してきている。

(従来の技術及び発明が解決しようとする課題)

これらに現在広く用いられている樹脂としては、ジェチレングリコールビス(アリルカーボネート)(以下、DACと称す)をラジカル重合させたものがある。この樹脂は、耐衝撃性に優れていること、軽量であること、染色性に優れていること、切削性、および研磨性等の加工性が良好であることなどの種々の特徴を有している。

しかしながら、屈折率が無機レンズ($n_d = 1.52$)に比べ $n_d = 1.50$ と小さく、ガラスレンズと同等の光学特性を得るためには、レンズの中心厚、コバ厚、および曲率を大きくする必要があり、全体的に肉厚になることが避けられない。このため、より屈折率の高いレンズ用樹脂が望まれてい

る。

さらに、高屈折率を与えるレンズ用樹脂の1つとして、イソシアネート化合物とジエチレングリコールなどのヒドロキシ化合物との反応（特開昭57-136601）、もしくはテトラプロモビスフェノールAなどのハロゲン原子を含有するヒドロキシ化合物との反応（特開昭58-164615）や硫黄を含有するヒドロキシ化合物との反応（特開昭60-194401、同60-217229）、さらにはポリチオール化合物との反応（特開昭60-199016、特開昭62-267316）より得られるポリウレタン系の樹脂等によるプラスチックレンズが知られている。

しかしながら、これら公知の樹脂によるレンズは、DACを用いたレンズよりも屈折率は向上するものの、まだ屈折率の点で不充分であったり、また屈折率を向上させるべく、分子内に多数のハロゲン原子或いは芳香環を有する化合物を用いている為に、屈折率の分散が大きい、耐候性が悪い、あるいは比重が大きいといった欠点を有している。

一方、ポリウレタン系レンズの成型時は、ポリ

ウレタンとモールドとの密着性がよいため、通常重合後のレンズとモールドとの離型は困難である。このため本発明者らは、その離型性改良法として、外部離型剤を用いる方法（特開昭62-267316等）や、ポリオレフィン樹脂製モールドを使用する方法（特開昭62-236818）を先に提案した。

しかしながら、前述の方法ではポリウレタン系レンズを注型重合するに際し、離型の改良法としてはまだ不十分である。

すなわち、外部離型剤を使用する方法では、モールド内面の表面処理物質が、重合したレンズの表面や内部に一部移行するためレンズ表面にムラを生じたり、レンズが濁るなどの問題があり、さらにモールドを繰り返し使用するに際し、その都度モールドの離型処理が必要となり、工業的な製造方法としては、煩雑な上にレンズの生産性が落ち、極めて不経済である。

一方、ポリオレフィン樹脂製モールドを使用する方法では、温度により樹脂モールドが変形するため成型したレンズの表面の面精度が悪く、高度

3

の面精度を要求される分野では使用が難しいことが判った。

素材の成型時に離型性向上のために内部離型剤を使用する例として、DACにリン酸ブチルを添加する方法が知られているが、成型品の外観を損なうため積極的には内部離型剤は使用されていない。（美馬清一、ポリマーダイジェスト、3,39（1984）等）

〔課題を解決する為の手段〕

本発明の目的は高屈折率、低分散かつ無色透明であり、軽量で、耐候性、耐衝撃性に優れたレンズとして好適なポリウレタン系樹脂及びそれからなるレンズの提供にある。

さらに、本発明のもうひとつの目的は、モールド表面の特別な離型処理なしに、高度な面精度の優れた光学物性を有するポリウレタン系レンズの製造方法およびその方法により得られたレンズの提供にある。

本発明の上記目的は、次のポリウレタン系樹脂用樹脂及びそれからなるレンズ、並びにポリウ

4

レタン系レンズの製造方法及びその製法により得られたレンズにより達成される。

硫黄原子を含有するポリイソシアネートと、硫黄原子を含有するポリオールとを反応させて得られるポリウレタン系レンズ用樹脂及びその樹脂からなるレンズ。

硫黄原子を含有するポリイソシアネートと、硫黄原子を含有するポリオールとの混合物に、内部離型剤を添加して注型重合することを特徴とするポリウレタン系レンズの製造方法および、このように注型重合して得られるレンズ。

すなわち、本発明は1種又は2種以上の硫黄原子を含有するポリイソシアネートと1種又は2種以上の硫黄原子を含有するポリオールとを反応させて得られるポリウレタン系レンズ用樹脂およびこの樹脂からなるポリウレタン系レンズと、更に上記ポリイソシアネートと上記ポリオールとの混合物に内部離型剤を添加して注型重合することを特徴とするポリウレタン系レンズの製造方法およびこの方法によって得られるポリウレタン系レン

ズに関するものである。

硫黄原子を含有するポリイソシアネートと、硫黄原子を含有するポリオールとを反応させて得られるポリウレタン系レンズ用樹脂及びその樹脂からなるプラスチックレンズについては全く知られていない。

本発明に於いて原料として用いる、硫黄原子を含有するポリイソシアネートとしては、例えば、チオジエチレンジイソシアネート、チオジプロピルジイソシアネート、チオジヘキシルジイソシアネート、ジメチルスルフォンジイソシアネート、ジチオジメチルジイソシアネート、ジチオジエチルジイソシアネート、ジチオジプロピルジイソシアネート等の含硫脂肪族イソシアネート、ジフェニルスルフィド-2,4'-ジイソシアネート、ジフェニルスルフィド-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジイソシアネートジベンジルチオエーテル、ビス(4-イソシアネートメチルフェニル)スルフィド、4,4'-メトキシフェニルチオエチレングリコール-3,3'-ジイソシア

ネートなどのスルフィド結合を有する芳香族イソシアネート、ジフェニルスルフィド-4,4'-ジイソシアネート、2,2'-ジメチルジフェニルスルフィド-5,5'-ジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルスルフィド-5,5'-ジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルスルフィド-6,6'-ジイソシアネート、4,4'-ジメチルジフェニルスルフィド-5,5'-ジイソシアネート、

3,3'-ジメトキシジフェニルスルフィド-4,4'-ジイソシアネート、4,4'-ジメトキシジフェニルスルフィド-3,3'-ジイソシアネートなどのジスルフィド結合を有する芳香族イソシアネート、ジフェニルスルホン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルスルホン-3,3'-ジイソシアネート、ベンジディンスルホン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタンスルホン-4,4'-ジイソシアネート、4-メチルジフェニルスルホン-2,4'-ジイソシアネート、4,4'-ジメトキシジフェニルスルホン-3,3'-ジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジイソシアネートベンジルジ

7

スルホン、4,4'-ジメチルジフェニルスルホン-3,3'-ジイソシアネート、4,4'-ジ-tert-ブチルジフェニルスルホン-3,3'-ジイソシアネート、4,4'-メトキシフェニルエチレンスルホン-3,3'-ジイソシアネート、4,4'-ジシクロジフェニルスルホン-3,3'-ジイソシアネートなどのスルホン結合を有する芳香族イソシアネート、4-メチル-3-イソシアネートフェニルスルホニル-4'-イソシアネートフェノールエステル、4-メトキシ-3-イソシアネートフェニルスルホニル-4'-イソシアネートフェノールエステルなどのスルホン酸エステル結合を有する芳香族イソシアネート、4-メチル-3-イソシアネートフェニルスルホニルアニリド-3'-メチル-4'-イソシアネート、ジフェニルスルホニル-エチレンジアミン-4,4'-ジイソシアネート、4,4'-メトキシフェニルスルホニル-エチレンジアミン-3,3'-ジイソシアネート、4-メチル-3-イソシアネートフェニルスルホニルアニリド-4-メチル-3'-イソシアネートなどのスルホン酸アミド結合

8

を有する芳香族イソシアネート、チオフェン-2,5-ジイソシアネート等の含硫複素環化合物、その他 1,4-ジチアン-2,5-ジイソシアネートなどが挙げられる。

またこれらの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換化合物、さらにはこれらのビュレット化反応生成物、トリメチロールプロパンとのアダクト反応生成物、ダイマー化あるいはトリマー化反応生成物等もまた使用できる。

これらの含硫ポリイソシアネートの中では、室温で液状でかつ蒸気圧の低いものが好ましい。また熱および光に対する黄変性の点から脂肪族系の含硫イソシアネートの方が望ましい。これらはそれぞれ単独で用いることも、また二種類以上を混合して用いてもよい。

また、硫黄原子を含有するポリオールとしては、例えば、ビス-(4-(ヒドロキシエトキシ)フェニル)スルフィド、ビス-(4-(2-ヒドロキシエトキシプロポキシ)フェニル)スルフィド、ビス-(4-(2,3-ジヒドロキシプロポキシ)

フェニル)スルフィド、ビス-(4-(4-ヒドロキシシクロヘキシロキシ)フェニル)スルフィド、ビス-(2-メチル-4-(ヒドロキシエトキシ)-6-ブチルフェニル)スルフィド等のジフェニルスルフィド骨格を有する脂肪族ポリオールおよびこれらの化合物に水酸基当たり平均3分子以下のエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドが付加された化合物、ビス-(2-ヒドロキシエチル)スルフィド、1,2-ビス-(2-ヒドロキシエチルメルカプト)エタン、1,4-ジチアソ-2,5-ジオール、ビス-(2,3-ジヒドロシブピル)スルフィド、テトラキス-(4-ヒドロキシ-2-チアブチル)メタン、1,3-ビス-(2-ヒドロキシエチルチオエチル)シクロヘキサン等のスルフィド結合を有する脂肪族ポリオール、ビス-(2-ヒドロキシエチル)ジスルフィド等のジスルフィド結合を有する脂肪族ポリオール、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)スルホン(商品名ビスフェノールS)、テトラプロモビスフェノールS、テトラメチルビスフェノール

11

好ましい結果を与える場合が多い。この場合には反応温度を少なくとも100℃以上に高くし、イソシアネート成分を多く使用する。あるいはまた、アミン等を一部併用し、ウレヤ結合、ビウレット結合を利用することもできる。このようにポリオール化合物以外にポリイソシアネート化合物と反応するものを使用する場合には特に着色の点に留意する必要がある。

また、目的に応じて公知の成形方法におけると同様に、鎖延長剤、架橋剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、油溶染料、充填剤などの種々の物質を添加してもよい。

所望の反応速度を調整するために、ポリウレタンの製造において用いられる公知の反応触媒を適宜添加することもできる。

本発明のレンズ用樹脂およびレンズは通常、注型重合法により得られる。具体的には、硫黄原子を含有するポリイソシアネートと硫黄原子を含有するポリオールとを混合する。この混合液を必要に応じて適当な方法で脱泡を行ったのち、モールド

13

S、4,4'-チオビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)等のフェノール性水酸基を有するポリオールが挙げられる。さらにはこれらの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体を使用してもよい。

これらはそれぞれ単独で用いることも、また二種類以上を混合してもよい。

これら硫黄原子を含有するポリイソシアネートと、硫黄原子を含有するポリオールとの使用割合は、NCO/OH(官能基)モル比が通常0.5~3.0の範囲内、好ましくは0.5~1.5の範囲内である。

本発明のプラスチックレンズは、ウレタン系樹脂を素材とするものであり、イソシアネート基とヒドロキシ基によるウレタン結合をその主体とするが、目的によってはウレタン結合以外にアロハネート結合、ウレヤ結合、ビウレット結合等を含有しても、勿論差し支えない。

たとえば、ウレタン結合に、さらにイソシアネート基を反応させて架橋密度を増大させることは

12

中に注入し重合させる。

このようにして得られる本発明のポリウレタン系樹脂は、高屈折、低分散かつ無色透明であり、軽量で耐候性、耐衝撃性に優れた特徴を有しており、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学素子素材として好適である。

また、本発明のウレタン系樹脂を素材とするレンズは、必要に応じ反射防止、高硬度付与、耐摩耗性向上、耐薬品性向上、防曇性付与、あるいはファッション性付与等の改良を行うため、表面研磨、帯電防止処理、ハードコート処理、無反射コート処理、染色処理、調光処理等の物理的あるいは化学的処理を施すことができる。

注型重合するに際し、上記ポリイソシアネートと上記ポリオールの混合物に、内部離型剤を添加するという方法によれば、重合後のレンズとモールドとの離型が容易、かつ良好に行える。本発明はこの方法も包含する。

本発明に使用する内部離型剤は、例えばフッ素系ノニオン界面活性剤、シリコン系ノニオン界面

14

活性剤、アルキル第4級アンモニウム塩、酸性リン酸エステル、流動パラフィン、ワックス、高級脂肪酸及びその金属塩、高級脂肪酸エステル、高級脂肪族アルコール、ビスアミド類、ポリシロキサン類、脂肪族アミンエチレンオキシド付加物等が挙げられ、これらのうちモノマー組み合わせ、重合条件、経済性、取り扱い容易さより適宜選ばれる。

これら内部離型剤は、単独で使用してもよく、また二種以上を混合して使用してもよい。

本発明において用いるフッ素系ノニオン界面活性剤およびシリコン系ノニオン界面活性剤は、分子内にパーフルオロアルキル基またはジメチルポリシロキサン基を有し、かつヒドロキシアルキル基やリン酸エステル基を有する化合物であり、前者のフッ素系ノニオン界面活性剤としてはユニダインDS-401(ダイキン工業株式会社製)、ユニダインDS-403(ダイキン工業株式会社製)、エフトップEF 122A(新秋田化成株式会社製)、エフトップEF 126(新秋田化成株式会社製)、

15

シッドホスヘート、ジオクチルアシッドホスヘート、イソデシルアシッドホスヘート、ジイソデシルアシッドホスヘート、トリデカノールアシッドホスヘート、ビス(トリデカノールアシッド)ホスヘートなどが挙げられる。

また本発明において用いる高級脂肪酸の金属塩は、ステアリン酸、オレイン酸、オクタン酸、ラウリン酸、ベヘニン酸、リシノレイン酸等の亜鉛塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、ニッケル塩、銅塩等であり、具体的にはステアリン酸亜鉛、オレイン酸亜鉛、パルミチン酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、オレイン酸カルシウム、パルミチン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、オレイン酸マグネシウム、ラウリン酸マグネシウム、パルミチン酸マグネシウム、ステアリン酸ニッケル、オレイン酸ニッケル、パルミチン酸ニッケル、ラウリン酸ニッケル、ステアリン酸銅、オレイン酸銅、ラウリン酸銅、パルミチン酸銅などが挙げられる。

また、本発明において用いる高級脂肪酸エステ

エフトップEF 301(新秋田化成株式会社製)があり、後者のシリコン系ノニオン界面活性剤としてはダウケミカル社の試作品であるQ2-120Aがある。

また、本発明において用いるアルキル第4級アンモニウム塩は、通常、カチオン界面活性剤として知られているものであり、アルキル第4級アンモニウムのハロゲン塩、燐酸塩、硫酸塩などがあり、クロライドの型で例を示せば、トリメチルセチルアンモニウムクロライド、トリメチルステアシルアンモニウムクロライド、ジメチルエチルセチルアンモニウムクロライド、トリエチルドデシルアンモニウムクロライド、トリオクチルメチルアンモニウムクロライド、ジエチルシクロヘキシルドデシルアンモニウムクロライドなどが挙げられる。

また、本発明に用いる酸性燐酸エステルとしてはイソプロピルアシッドホスヘート、ジイソプロピルアシッドホスヘート、ブチルアシッドホスヘート、ジブチルアシッドホスヘート、オクチルア

16

ルは、例えばステアリン酸、オレイン酸、オクタン酸、ラウリン酸、リシノール酸等の高級脂肪酸とエチレングリコール、ジヒドロキシプロパン、ジヒドロキシブタン、ネオペンチルグリコール、ジヒドロキシヘキサン等のアルコールとのエステルである。

該内部離型剤の使用量は、単独または二種以上の混合物として、ポリイソシアネートとポリオール合計重量に対して通常0.1~10,000ppmの範囲であり、好ましくは1~5,000ppmの範囲である。添加量が0.1ppmであると離型能が悪化し、10,000ppmを越えるとレンズに曇りを生じたり、重合中にレンズがモールドから早期離型し、レンズの表面の面精度が悪化する。

重合温度および時間はモノマーの種類、離型剤等の添加剤によっても違いますが、通常-20℃~200℃、好ましくは室温~150℃、好適には50~120℃において0.5~72時間である。

また重合したレンズは必要に応じアニールを行ってもよい。

17

18

〔発明の効果〕

このようにして得られる本発明のウレタン系レンズは、高い面精度と優れた光学物性を有し、軽量で耐衝撃性に優れ、眼鏡レンズ、カメラレンズとして使用するのに好適である。

〔実施例〕

以下、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明する。尚、得られたレンズ用樹脂の性能試験のうち、屈折率、アッペ数、耐候性、離型性、外観は以下の試験法により測定した。

屈折率、アッペ数：ブルフリッヒ屈折計を用い20℃で測定した。

耐候性：サンシャインカーボンアークランプを装備したウェザーメーターにレンズ用樹脂をセットし、200時間経たところでレンズを取り出し、試験前のレンズ用樹脂と色相を比較した。

評価基準は変化なし(○)、わずかに黄変(△)、黄変(×)とした。

離型性：重合終了後、レンズとガラスモールドの間にテフロン製くさびを打ち込み、全く抵抗な

く離型したものを(○)、全部あるいは一部離型しなかったものを(×)とした。

外観：目視により観察した。

実施例 1 A

テトラキス(4-ヒドロキシ-2-チアブチル)メタン15.0g(0.04モル)とチオジエチルジソシアネート13.3g(0.08モル)とを混合し、ガラスモールドとガasketよりなるモールド型中に注入した。次いで50℃から120℃まで徐々に昇温し、48時間で加熱硬化させた。こうして得られたレンズは無色透明で耐候性に優れ、屈折率 n_D^{20} =1.59、アッペ数 ν^{20} =45、比重 d^{20} =1.36であった。

実施例 2 A～13 A、比較例 1 A～3 A

実施例 1 Aと同様にして表1の組成でレンズ化を行った。性能試験の結果を表1に示した。

(以下余白)

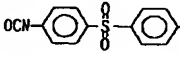
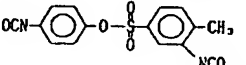
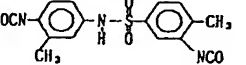
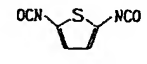
19

20

表 1

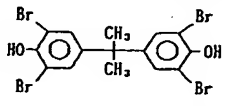
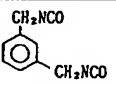
	ポリイソシアネート	ポリオール	屈折率	アッペ数	耐候性	外観
実施例 2 A	$(SCH_2CH_2NCO)_2$ 0.08モル	$C(CH_2SCH_2CH_2OH)_2$ 0.04モル	1.61	42	○	無色透明
実施例 3 A	$(SCH_2CH_2CH_2NCO)_2$ 0.08モル	↑	1.60	43	○	↑
実施例 4 A	↑	$(SCH_2CHCH_2OH)_2$ OH 0.08モル	1.58	47	○	↑
実施例 5 A	$S(CH_2CH_2NCO)_2$ 0.04モル $(SCH_2CH_2NCO)_2$ 0.04モル	$C(CH_2SCH_2CH_2OH)_4$ 0.04モル	1.60	43	○	↑
実施例 6 A	$S(CH_2CH_2NCO)_2$ 0.08モル	$C(CH_2SCH_2CH_2OH)_4$ 0.02モル $S(CH_2CHCH_2OH)_2$ OH 0.02モル	1.59	46	○	↑
実施例 7 A	$S(CH_2CH_2NCO)_2$ 0.04モル $(SCH_2CH_2NCO)_2$ 0.04モル	$C(CH_2SCH_2CH_2OH)_4$ 0.02モル $S(CH_2CHCH_2OH)_2$ OH 0.02モル	1.60	44	○	↑
実施例 8 A	$OCN-\text{C}_6\text{H}_4-S-\text{C}_6\text{H}_4-NCO$ 0.01モル $S(CH_2CH_2NCO)_2$ 0.03モル	$(HOCH_2CH_2O-\text{C}_6\text{H}_4)_2S$ 0.04モル	1.62	35	○	↑
実施例 9 A	$OCN-\text{C}_6\text{H}_4-S-S-\text{C}_6\text{H}_4-NCO$ 0.01モル $S(CH_2CH_2NCO)_2$ 0.03モル	$HO-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-OH$ 0.01モル $S(CH_2CH_2OH)_2$ 0.03モル	1.61	34	○	↑

表 1 つき

	ポリイソシアネート	ポリオール	屈折率	アッペ数	耐候性	外観
実施例10A	 0.01モル $S(CH_2CH_2NCO)_2$ 0.07モル	$C(CH_2SCH_2CH_2OH)_4$ 0.04モル	1.62	37	○	無色透明
実施例11A	 0.01モル $S(CH_2CH_2NCO)_2$ 0.07モル	$C(CH_2SCH_2CH_2OH)_4$ 0.04モル	1.62	36	○	↑
実施例12A	 0.01モル $S(CH_2CH_2NCO)_2$ 0.07モル	$C(CH_2SCH_2CH_2OH)_4$ 0.02モル $S(CH_2CH(OH)CH_2OH)_2$ 0.02モル	1.60	38	○	↑
実施例13A	 0.06モル	$C(CH_2SCH_2CH_2OH)_4$ 0.02モル $S(CH_2CH_2OH)_2$ 0.02モル	1.61	36	○	↑

2 2

表 1 つき

	ポリオール	ポリイソシアネート	屈折率	アッペ数	耐候性	外観
比較例 1 A	1,4-ブタンジオール 0.07モル	1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート 0.07モル	1.50	55	○	↑
比較例 2 A	1,2,3-トリメルカプトベンゼン 0.033モル	↑ 0.05モル	1.66	27	○	↑
比較例 3 A	 0.05モル	 0.05モル	1.61	27	△	微黄色透明

2 3

実施例 1 B

チオジエチルジイソシアネート 13.8 g (0.08 モル) と、テトラキス (4-ヒドロキシ-2-チア
ブチル) メタン 15.0 g (0.04 モル) とユニダイン
DS-401 (ダイキン工業株式会社製 内部離型
剤) 0.003 g とを混合し、ガラスモールドとガス
ケットよりなるモールド中に注入し、室温から
120℃まで徐々に昇温し 24 時間で加熱硬化させた。
重合後、レンズは容易に離型し、得られたレンズ
は無色透明で、屈折率 $n_D^{20} = 1.59$ 、アッペ数
 $\nu_D^{20} = 45$ 、比重 = 1.36 であった。

実施例 2 B ~ 17 B

実施例 1 B と同様にして表 2 の組成でレンズ化
を行った。性能試験の結果を表 2 に示した。

(以下余白)

2 4

表 2

	ポリイソシアネート	ポリオール	内部離型剤	離型性	外 観	屈折率	アッペ数
実施例 2 B	$S(CH_2CH_2NCO)_2$ 0.08 モル	$C(CH_2SCH_2CH_2OH)_4$ 0.04 モル	Q2-120A (ダウ) 150ppm	○	面精度良好 無色透明	1.59	45
実施例 3 B	↑	↑	トリメチルセチルアンモニウム クロライド 500ppm	○	↑	1.59	45
実施例 4 B	↑	↑	ジイソプロピルアシッド ホスヘート 500ppm	○	↑	1.59	45
実施例 5 B	$(SCH_2CH_2NCO)_2$ 0.08 モル	↑	ユニダイン DS-403 (ダイキン) 100ppm	○	↑	1.61	42
実施例 6 B	↑	↑	ユニダイン DS-401 (ダイキン) Q2-120A (ダウ) 100ppm 100ppm	○	↑	1.61	42
実施例 7 B	$(SCH_2CH_2CH_2NCO)_2$ 0.08 モル	↑	ジブチルアシッドホスヘート 500ppm	○	↑	1.60	43
実施例 8 B	↑	$(SCH_2CHCH_2OH)_2$ OH 0.04 モル	トリメチルオクチルアンモニウム クロライド 500ppm	○	↑	1.58	47
実施例 9 B	$S(CH_2CH_2NCO)_2$ 0.04 モル $(SCH_2CH_2NCO)_2$ 0.04 モル	$C(CH_2SCH_2CH_2OH)_4$ 0.04 モル	ジイソプロピルアシッド ホスヘート 500ppm	○	↑	1.60	43
実施例 10 B	$S(CH_2CH_2NCO)_2$ 0.08 モル	$C(CH_2SCH_2CH_2OH)_4$ 0.02 モル $(SCH_2CHCH_2OH)_2$ OH 0.02 モル	↑	○	↑	1.59	46
実施例 11 B	$S(CH_2CH_2NCO)_2$ 0.04 モル $(SCH_2CH_2NCO)_2$ 0.04 モル	$C(CH_2SCH_2CH_2OH)_4$ 0.02 モル $(SCH_2CHCH_2OH)_2$ OH 0.02 モル	↑	○	↑	1.60	44

表 2 つき

	ポリイソシアネート	ポリオール	内部離型剤	離型性	外 観	屈折率	アッペ数
実施例12B	<chem>OCNc1ccc(Sc2ccc(N=C=O)cc2)cc1</chem> 0.01モル $S(CH_2CH_2NCO)_2$ 0.03モル	$(HOCH_2CH_2O-C_6H_4)_2S$ 0.04モル	ジイソプロピルアシッド ホスヘート 500ppm	○	面精度良好 無色透明	1.62	35
実施例13B	<chem>OCNc1ccc(SSc2ccc(N=C=O)cc2)cc1</chem> 0.01モル $S(CH_2CH_2NCO)_2$ 0.03モル	<chem>Oc1ccc(S(=O)(=O)c2ccc(O)cc2)cc1</chem> 0.01 モル $S(CH_2CH_2OH)_2$ 0.03 モル	↑	○	↑	1.61	34
実施例14B	<chem>OCNc1ccc(S(=O)(=O)c2ccc(N=C=O)cc2)cc1</chem> 0.01モル $S(CH_2CH_2NCO)_2$ 0.07モル	$C(CH_2SCH_2CH_2OH)_4$ 0.04 モル	↑	○	↑	1.62	37
実施例15B	<chem>OCNc1ccc(OC(=O)c2ccc(C)cc2)cc1</chem> 0.01モル $S(CH_2CH_2NCO)_2$ 0.07モル	$C(CH_2SCH_2CH_2OH)_4$ 0.04 モル	↑	○	↑	1.62	36
実施例16A	<chem>OCNc1ccc(NC(=O)Nc2ccc(C)cc2)cc1</chem> 0.01モル $S(CH_2CH_2NCO)_2$ 0.07モル	$C(CH_2SCH_2CH_2OH)_4$ 0.02モル $S(CH_2CH(CH_2OH)_2)_2$ 0.02モル	↑	○	↑	1.60	38

2 6

表 2 つき

	ポリイソシアネート	ポリオール	内部離型剤	離型性	外 観	屈折率	アッペ数
実施例17A	<chem>OCNc1ccccc1S1C=CC=C1N=C=O</chem> 0.06モル	$C(CH_2SCH_2CH_2OH)_4$ 0.02モル $S(CH_2CH_2OH)_2$ 0.02モル	ジイソプロピルアシッド ホスヘート 500ppm	○	面精度良好 無色透明	1.61	36

比較例 1 B ~ 8 B

以下のモールド処理以外は実施例 1 B と同様に表 3 の組成でレンズ化を行った。その結果を表 3 に示した。

表 3 中のモールド処理欄の表示の意味は次のとおりである。

処理なし：ガラスモールド使用、離型剤未使用

外部、離型処理：ガラスモールドの内面を東芝シリコン社製外部離型剤 Y S R - 6209 で塗布、焼付処理した。

外部、離型処理再使用：外部離型処理して、重合に一度使用した後、処理せずそのまま使用。

p p モールド使用：ポリプロピレンを射出成型によりモールドを作成し、ガラスモールドの替わりに使用した。

(以下余白)

2 8

表 3

	ポリイソシアネート	ポリオール	モールド処理	離型性	外 観	屈折率	アッペ数
比較例 1 B	$S(CH_2CH_2NCO)_2$ 0.08モル	$C(CH_2SCH_2CH_2OH)_4$ 0.04モル	処理なし	×	—	—	—
比較例 2 B	↑	↑	外部離型処理	○	表面にむらあり 無色透明	1.59	45
比較例 3 B	↑	↑	外部離型処理再使用 (比較例 2 使用品)	×	—	—	—
比較例 4 B	↑	↑	p p モールド使用	○	面精度不良 無色透明	1.59	45
比較例 5 B	$(SCH_2CH_2CH_2NCO)_2$ 0.08モル	↑	処理なし	×	—	—	—
比較例 6 B	↑	↑	外部離型処理	○	表面にむらあり 無色透明	1.60	43
比較例 7 B	↑	↑	外部離型処理再使用 (比較例 6 使用品)	×	—	—	—
比較例 8 B	↑	$(SCH_2CHCH_2OH)_2$ OH 0.04モル	p p モールド使用	○	面精度不良 無色透明	1.58	47

特許出願人 三井東圧化学株式会社

第 1 頁の続き

	識別記号	庁内整理番号
⑤Int. Cl. ⁴		
C 08 G 18/77	N F J	7602-4 J
// B 29 K 75:00		
105:32		
B 29 L 11:00		4 F

優先権主張 ②昭63(1988)2月22日③日本(J P)④特願 昭63-37514